

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001 年 3 月 29 日 (29.03.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/22506 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H01M 4/04, 4/02, H01G 9/058, 13/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/06466

(22) 国際出願日: 2000 年 9 月 21 日 (21.09.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願平11/269124 1999 年 9 月 22 日 (22.09.1999) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日清紡績株式会社 (NISSHINBO INDUSTRIES, INC.) [JP/JP];

〒103-8650 東京都中央区日本橋人形町二丁目31番11号 Tokyo (JP). 伊藤忠商事株式会社 (ITOCHU CORPORATION) [JP/JP]; 〒541-8577 大阪府大阪市中央区久太郎町四丁目1番3号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

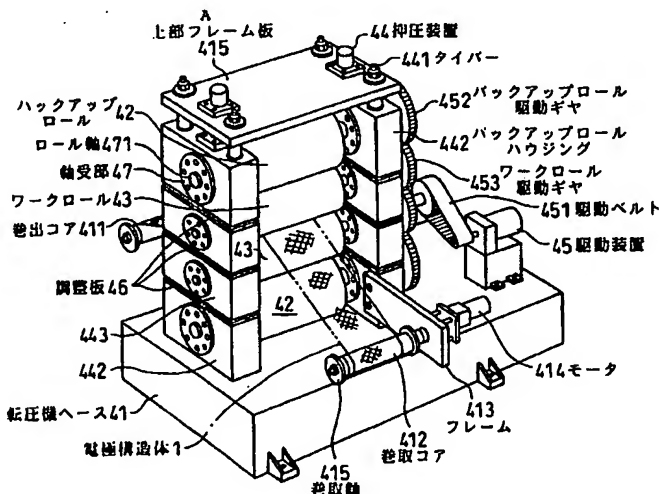
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 佐藤貴哉 (SATO, Takaya) [JP/JP]; 〒267-0056 千葉県千葉市緑区大野台一丁目2番3号 日清紡績株式会社 研究開発センター内 Chiba (JP). 清水達夫 (SHIMIZU, Tatsuo) [JP/JP]; 〒102-0094 東京都千代田区紀尾井町4-13 シーアイテクノセールス株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 山口朔生. 外(YAMAGUCHI, Sakuo et al.); 〒101-0032 東京都千代田区岩本町2-15-10 ニュー山本ビル3F Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: ELECTRODE STRUCTURE, AND ROLLING MACHINE FOR WORKING ELECTRODE STRUCTURE

(54) 発明の名称: 電極構造体を転圧する転圧装置及び電極構造体



(57) Abstract: A rolling machine suited to efficient rolling of electrode structures comprises a pair of work rolls (43) between which electrode structures pass, at least one pair of backup rolls (42) acting on the respective work rolls, a pressure device (44) for pressing at least one of the backup rolls against the corresponding work roll, and a drive unit (45) for rotating the work rolls (43). The machine is used to work electrode structures (1) coated with elastic material.

1...ELECTRODE STRUCTURE  
41...ROLL BASE  
42...BACKUP ROLL  
43...WORK ROLL  
44...PRESSURE DEVICE  
45...DRIVE UNIT  
46...ADJUST PLATE  
47...BEARING  
411...SUPPLY CORE  
412...TAKE-UP CORE  
413...FRAME

414...MOTOR  
415...TAKE-UP SHAFT  
441...TIE BAR  
442...BACKUP ROLL HOUSING  
451...DRIVE BELT  
452...BACKUP ROLL DRIVE GEAR  
453...WORK ROLL DRIVE GEAR  
471...ROLL SHAFT  
A...UPPER FRAME

WO 01/22506 A1

[続葉有]



(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

---

(57) 要約:

電極構造体の転圧に適した転圧装置、及び効率の良い電極構造体を提供することを目的とした、電極構造体を挟んで転圧する一対のワークロール43、43と、各ワークロールに圧力を作用する少なくとも一対のバックアップロール42、42と、少なくとも一方のバックアップロールをワークロール側に圧力を作用する押圧装置44と、ワークロール43を回転駆動する駆動装置45とを備え、表面に弾性材料を被着してある電極構造体1を転圧する転圧装置、及び、転圧装置で転圧された電極構造体。

## 明 細 書

## 電極構造体を転圧する転圧装置及び電極構造体

## 技術分野

本発明は、一次電池、2次電池、コンデンサ、電気二重層キャパシタなどの電気部品の電極構造体を転圧する転圧装置、及び電極構造体に関するものである。

## 背景技術

従来、リチウムイオン電池において、電極構造体oである正電極hは、図12のように、 $\text{LiCoO}_2$ の粉状電極活物質a、粉状導電物質（粉状導電性カーボン）b、バインダーポリマーcと溶媒dの混合物eをミキシングし、スラリー化して集電材fに塗布層を設け、乾燥して合剤膜gを形成して作製している。なお、図12の合剤膜gは、集電材f上の混合物eの一部拡大図である。

また、電極構造体である負電極iは、図13のように、粉状グラファイトの粉状電極活物質a、バインダーポリマーcと溶媒dの混合物eをミキシングし、スラリー化して集電材fに塗布層を設け、乾燥して合剤膜gを形成して作製している。

このような電極構造体は、例えば図15に示すような2本のワークロールm、mの間に電極構造体oを挟み、転圧する転圧装置を使用し、電極活物質の充填密度を高めている。しかし、電極構造体oを転圧する際、上と下のワークロールm、mの間に挿入された電極構造体oが、上ワークロールの重量とハウジングpの重量などを含めた押圧装置nの押圧力とで上ワークロールと下ワークロールの丸棒でつぶすが、軽い力でつぶすときは問題ならないが、強い力で押そうとすると、上ワークロールと下ワークロールが共に湾曲してしまう。この湾曲に耐えられるようにするには、上ワークロールmと下ワークロールmの太さを太くすればよいが、今度はロールの断面方向からみた電極構造体oを押す円弧の長さが長く

なり、太くしても細い時と単位面積当たりの押圧力は余り変わらなかった。

それでも、従来のリチウム2次電池自体は、図14のように、正電極hと負電極iの間に液体の電解液jを入れるので、電極活物質の層（合剤膜）に適度の空孔lを残すことが前提になっており、それにより、電解液jが電極活物質の周囲に入り込み、電池として実用上機能する。

しかし、電解液の代わりに電解質の固体を使用すると、固体の電解質は液体のように電極活物質の周囲に入り込めないため、電流密度が十分に得られず、電池として実用上機能することができない。

#### 発明の開示

<a>本発明の課題は、電極構造体の転圧に適した転圧装置を提供することにある。

<b>本発明の課題は、また、効率の良い電極構造体を提供することにある。

本発明は以下に関する。

本発明は、粉状電極活物質を集電材に付着した電極構造体を転圧する転圧装置において、電極構造体を挟んで転圧する一対のワークロールと、各ワークロールに圧力を作用する少なくとも一対のバックアップロールと、少なくとも一方のバックアップロールをワークロール側に圧力を作用する押圧装置と、ワークロールを回転駆動する駆動装置とを備えることを特徴とする、電極構造体を転圧する転圧装置、又は、

粉状電極活物質を集電材に付着した電極構造体を転圧する転圧装置において、電極構造体を挟んで転圧する大径と小径のワークロールと、小径のワークロールの表面に圧力を作用するバックアップロールと、バックアップロールを小径のワークロール側に圧力を作用する押圧装置と、ワークロールを回転駆動する駆動装置とを備えることを特徴とする、転圧装置、又は、

前記転圧装置において、ワークロールの軸受を内部に有するワークロールハウ

ジングと、各ロールの軸受を内部に有するハウジングとを備え、各ハウジング間にスペーサを配置することを特徴とする電極構造体を転圧する転圧装置、又は、

イオンが電極間を移動する電気部品の電極構造体において、イオン導電性ポリマーで被着してある粉状電極活物質を集電材に付着し、転圧装置で粉状電極活物質を集電材に転圧して得ることを特徴とする電極構造体、又は、

イオンが電極間を移動する電気部品の電極構造体において、イオン導電性ポリマーで被着してある粉状高表面積材料を集電材に付着し、転圧装置で粉状高表面積材料を集電材に転圧して得ることを特徴とする電極構造体、又は、

前記電極構造体において、粉状電極活物質に粉状導電物質が混合してあることを特徴とする電極構造体である。

#### 図面の簡単な説明

図1は、イオンを供給する電極活物質を有する電極構造体の作製図である。

図2は、イオンとの間で電気を移動する電極活物質を有する電極構造体の作製図である。

図3は、(A)が転圧装置の概略図であり、(B)が転圧される電極構造体の例である。

図4は、一对のバックアップローラを備えた転圧機の斜視図である。

図5は、1本のバックアップローラを備えた転圧機の斜視図である。

図6は、一对のバックアップローラを備えた転圧機の説明図である。

図7は、1本のバックアップローラを備えた転圧機の説明図である。

図8は、2次電池の模式図である。

図9は、押圧摺動混練装置の説明図である。

図10は、押圧摺動混練装置の図である。

図11は、図10の押圧摺動混練装置の側面図である。

図12は、従来のイオンを供給する電極活物質を有する電極構造体の作製図である。

図13は、従来のイオンとの間で電気を移動する電極活物質を有する電極構造体の作製図である。

図14は、従来の2次電池の模式図である。

図15は、従来の転圧機の説明図である。

以下、図面を用いて本発明の実施の形態を説明する。

#### <a>電気部品

イオンが電極間を移動する電気部品は、電極となる電極構造体間にイオン導電性物質を配置し、イオン導電性物質内にイオンが移動して電極間に電気が流れるものであり、例えば、一次電池、2次電池、電気二重層キャパシタなどがある。

電池は、正電極構造体と負電極構造体の2種類の電極構造体の間にイオン導電性物質を配置してあり、イオン（プロトン（水素の陽イオン）を含む）が一方の電極構造体から他方の電極構造体に移動して、蓄積されるものである。また、電気二重層キャパシタは、一対の電極構造体の間にイオン導電性物質を配置してあり、電極構造体中の高表面積材料とイオン導電性物質の電解質との間で電気二重層が形成されるものである。

#### <b>電極構造体

電極構造体は、この電気部品の電極に使用するものであり、イオンとの間で電気の受け渡しができるもの、又はイオンを引きつけることができるものである。

電極構造体は、図12～図13のように粉状電極活物質aを単にバインダーポリマーcで結合して集電材に付着した従来の構造のものや、図1～図2のようにイオン導電性ポリマー12で被着した粉状電極活物質11を集電材13に付着した構造のものなどがある。

電極構造体は、例えば電池に使用する粉状電極活物質、又は電気二重層キャパシタに使用する表面積の大きい粉状高表面積材料を集電材に付着した構造を有している。

図1では、粉状電極物質である粉状電極活物質11が $\text{LiCoO}_2$ のように結合

粒からなる粒子の形状を有し、イオン導電性ポリマー 12 で被着し、集電材 13 に付着して得られる電極構造体 1 の作製過程を示しており、又、図 2 では、粉状電極物質である粉状電極活物質 11 がグラファイトやハードカーボンなどのような形状を有し、イオン導電性ポリマー 12 で被着し、集電材 13 に付着して得られる電極構造体 1 の作製過程を示している。又、粉状電極物質である活性炭などの粉状高表面積材料をイオン導電性ポリマーで被着し、集電材に付着して電気二重層キャパシタの電極構造体を作成する。

図 1 では、粉状電極活物質 11 の電気伝導性が低い場合を示しており、粉状導電物質 14 を混合することにより粉状電極活物質間、及び、粉状電極活物質 11 と集電材 13 間で電気伝導性を高め、集電効率を良くしている。なお、粉状導電物質 14 は、イオン導電性ポリマーで被着されていても、されていなくても良い。

被着するとは、イオン導電性ポリマー 12 と粉状電極物質、即ち粉状電極活物質 11 全表面又は粉状高表面積材料全表面との間でイオンが十分に移動できるように接している状態である。また、イオン導電性ポリマー 12 が粉状電極活物質 11 又は粉状高表面積材料の表面に被着して、イオン導電性ポリマー 12 で覆うことである。粉状電極活物質 11 は粒子が細かいほど活性となるが、イオン導電性ポリマー 12 で被着することにより活性を抑え、安定にすることができる。

被着したイオン導電性ポリマー 12 の層は厚いと、導電率が小さくなり、集電効率が悪くなるので薄く形成するとよい。

なお、粉状電極活物質 11 や粉状導電物質 14 や粉状高表面積材料などの粉状とは、表面積が体積に比して大きい物質であり、粉状や粒状の物質を言う。場合によっては、粉状や粒状の物質が多数集合した状態を言う。

これらの粉状電極活物質 11 を集電材 13 に塗布して塗布層 15 を形成した電極構造体 1 を転圧装置で転圧し、粉状電極活物質 11 と集電材 13 の密着性や粉状電極活物質密度を高め、良好な電極構造体 1 を得る。なお、転圧され電極構造体は、従来の構造のものや、イオン導電性ポリマー 12 で被着した構造のものな

どが使用できる。

#### <c>転圧装置

転圧装置は、回転して圧力を付与できるものであればよく、例えば図3（A）のような構成を有する。この転圧装置では、制御装置5の制御の基に巻出ロール53から図3（B）のような集電材13に粉状電極活物質を含む塗布層15を形成したテープ状の電極構造体1を引き出し、前処理部51で前処理し、転圧機4で転圧し、後処理部52で後処理して、巻取ロール54に巻き取っている。前処理では、例えばテープ状の電極構造体1の張力や厚さを測定し、トリミングし、清浄処理などを行う。また、後処理でも、張力や厚さを測定し、清浄処理などを行う。

#### <d>転圧機

転圧機4の例を図4～図5に示す。図4の転圧機は、一対のワークロール43、43を備え、そのワークロールに圧力を作用する一対のバックアップロール42、42を備えている。より圧力を高くするために、小径のワークロール43、43に対して径の大きい大径のバックアップロール42、42とするとよい。バックアップロール42は、極めて高い硬度の材料の表面に超硬質弾性材を付着して作製し、ワークロール43との接触によりワークロール43の表面を破損するのを防止する。この超硬質弾性材は、変成ウレタンやポリイミドなどが使用でき、この硬度は、例えばJISゴムコードショアーDスケールで80以上、より好ましくは90～98の材料を使用できる。また、超硬質弾性材の厚みは、例えば10mm～30mmとする。表面に弾性材を配置することにより、電極構造体1に悪影響のあるオイルやグリースを省略することができる。ワークロール43は、小径のスチールロールを用い、これらを2本の大径ロールで押すことにより、電極構造体1に大きな実効圧力を加えることができ、転圧力により電極構造体1の塗布層15の空孔をほぼ埋めることができる。

転圧機ベース 4 1 の上にロールを駆動するモータなどの駆動装置 4 5 と、下のバックアップロール 4 2 の軸受部 4 7 を有するバックアップロールハウジング 4 4 2 を配置する。下のバックアップロールハウジング 4 4 2 の上方に一对のワークロール 4 3、4 3 のワークロールハウジング 4 4 3、4 4 3 と、上のバックアップロールのバックアップロールハウジング 4 4 2 を配置する。各軸受部 4 7 にはロール軸 4 7 1 が回転自在に取り付けられている。

各バックアップロールハウジング 4 4 2 と各ワークロールハウジング 4 4 3 には、タイバー 4 4 1 が貫通する孔を備え、転圧機ベース 4 1 と上部フレーム板 4 1 5 の間に各ワークロールハウジング 4 4 3 と各バックアップロールハウジング 4 4 2 を配置してタイバー 4 4 1 を貫通し、各ロール 4 2、4 3 の位置ずれを防止している。タイバー 4 4 1 の代わりに門型フレームを使用しても良い。各ロールハウジング 4 4 2、4 4 3 は、ロール 4 2、4 3 の両端に設けると良く、その場合、タイバー 4 4 1 は、4 本使用すると、安定に固定することができる。

なお、必要に応じて、巻出コア 4 1 1 と巻取コア 4 1 2 を転圧機 4 に取り付け、電極構造体 1 を保持する巻出コア 4 1 1 から電極構造体 1 を引き出し、一对のワークロール 4 3、4 3 で転圧した後、巻取コア 4 1 2 で巻き取る様にしても良い。その場合、巻出コア 4 1 1 と巻取コア 4 1 2 は、ハウジング 4 4 2 などの固定部材に固定されたフレーム 4 1 3 に取り付けられ、モータ 4 1 4 で駆動制御させることも可能である。

#### <e>押圧装置

押圧装置 4 4 は、上部フレーム板 4 1 5 に固定され、上のバックアップロールハウジング 4 4 2 を下方に押し下げる。その作用により、上バックアップロール 4 2 が上ワークロール 4 3 を下方に押圧し、一对のワークロール 4 3、4 3 間に押圧力が発生する。押圧装置は、上のバックアップロールハウジング 4 4 2 の両端を押圧し、各ロールを均等に下方に押圧する。

なお、押圧装置 4 4 は、図 4 ～図 5 では、上部に配置してあるが、下部でもよ

く、また、ロールを横方向に並べれば、側部に配置する場合もある。

#### <f>駆動装置

駆動装置 4 5 は、回転力を駆動ベルト 4 5 1 等を介してワークロール駆動ギア 4 5 3 に伝達する。必要に応じて各ロールのロール軸 4 7 1 にワークロール駆動ギア 4 5 3 やバックアップロール駆動ギア 4 5 2 を取り付け、各ロールが同調して回転する。又は、主ロールを直接駆動し、残りのロールをモータで従属駆動することも可能であり、ギヤで駆動する場合もモータで従属駆動する場合も、主ロールに同調して回転させる。

#### <g>調整板

各ロールハウジング間に調整板 4 6 を配置することで、押圧装置 4 4 の押圧精度や動作精度などのばらつきで各ロール間に異常な圧力が掛かるのを防止し、電極構造体 1 の厚み精度を保証する。調整板 4 6 は、例えば、スプリングとスペーサを用いる。そして、調整板 4 6 は、油圧シリンダなどの押圧装置が前進した時に 4 本のロール間のクリアランスを保持することができる。ワークロール 4 3、4 3 間に配置する調整板は、ワークロール間が接触しない適正なギャップを設定する。スプリングは、シリンダーなどの押圧装置が後退した時、ハウジング 4 4 2、4 4 3 やロール 4 2、4 3 が均等に間隙が空くように、押し上げるものである。

#### <h>大小の一对のワークロールの転圧機

図 5 の転圧機は、一对のワークロール 4 3、4 3 と、一方のワークロールをバックアップロール 4 2 で押圧し、一方のバックアップロールを省略する。これにより、ロールを 3 本とし、転圧機 4 を小型化できる。より押圧力を高めるために、一对のワークロール 4 3、4 3 の径を小径と大径にして、小径のワークロールを大径のバックアップロール 4 2 で押圧し、大径のワークロールにはバックア

ップロールを省略してもよい。

#### <i>転圧機の動作

図6に示すように、押圧装置44で上からバックアップロール42を押圧し、それに伴って上ワークロール43と下ワークロール43の間に挿入された電極構造体1を転圧する。バックアップロールの径 $\phi$ を約300mmとし、ワークロールの径 $\phi$ を約150mmとした時、電極構造体1を転圧する単位面積当たりの実効最大圧力が、従来の圧力より2倍～2.5倍となり、電池の性能が向上する。そのためには、従来より細いワークロール43を用い、かつ、ロールベント（ワークロール43、43の曲がり）による差がない、均一な隙間が維持されることが重要である。

そのために、まず、下ワークロール43の調整板46を加減してワークロール43、43間の隙間がロール全幅で仮に80 $\mu$ mとなるように調整する。次に、電極構造体1をワークロール43が転圧したときに、電極構造体1の全幅が均一の厚みとなるようワークロールの曲がり分を押し戻すように上ワークロールの調整板46と下バックアップロールの調整板46の厚みを加減して挿入する。この場合、バックアップロール42は、図6（B）に示しような太鼓状のもの（クラウジング加工したロール）を用いてもよい。

図7では、3本のロールを用いたものであり、下ワークロールは、径が太いので曲がらず、上ロールは径が細いので電極構造体1に単位面積当たり大きな圧力を付与でき、曲がり分は、バックアップロール42で押し戻し、電極構造体1に均一な大きな圧力を付与できる。しかも、電極構造体1の厚さ調整とスペーサ調整を容易に行うことができる。

このような条件で、転圧前の電極構造体の厚みを仮に150 $\mu$ mとし、転圧中のワークロールの隙間を80 $\mu$ mとし、転圧後の電極構造体の厚みが復元して希望する100 $\mu$ mになることが確認できた。

### <j>粉状電極活物質

粉状電極活物質は、イオンを挿入離脱可能な材料や $\pi$ 共役導電性高分子材料などが使用できる。

例えば、非水電解液電池の正電極として使用する電極活物質としては特に限定するものではないが、充電可能な2次電池の場合、リチウムイオンを挿入離脱可能なカルコゲン化合物若しくはリチウムを含む複合カルコゲン化合物を用いると良い。

上記カルコゲン化合物としては、 $\text{FeS}_2$ 、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_6\text{O}_{13}$ 、 $\text{MnO}_2$ などが挙げられる。上記リチウムを含む複合カルコゲン化合物としては、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ （但し、Mは、遷移金属若しくはAlから選ばれる少なくとも1種類以上の金属元素を表し、好ましくはCo、Mn、Ti、Cr、V、Alから選ばれる少なくとも1種類以上の金属元素を表し、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.5 \leq y \leq 1.0$ である。）で表せるリチウム複合酸化物、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ などが挙げられる。これらは、リチウム、コバルト、ニッケル、マンガンの酸化物、塩類、若しくは水酸化物を出発原料とし、これら出発原料を組成に応じて混合し、酸素雰囲気下 $600^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ の温度範囲で焼成することにより得られるものである。

また、非水電解液電池の負電極として使用する電極活物質としては特に限定するものではないが、リチウムイオンを挿入離脱可能な材料を用いればよく、リチウム金属、リチウム合金（リチウムとアルミニウム、鉛、インジウムなどとの合金）、炭素質材料などを用いることができる。

また、 $\pi$ 共役導電性高分子材料としては、ポリアセチレン類、ポリアニリン類、ポリピロール類、ポリチオフェン類、ポリ- $p$ （パラ）-フェニレン類、ポリカルバゾール類、ポリアセン類、硫黄ポリマー類などが挙げられる。

特に、非水電解液1次電池においては、負電極にリチウム金属を用いると大きな電池容量を得ることができる。

また、非水電解液2次電池においては、負電極にリチウムを挿入離脱可能な炭

素材料を用いると、優れたサイクル寿命を得ることができる。炭素材料としては、特に限定するものではないが、熱分解炭素類、コークス類（ピッチコーク、ニードルコークス、石油コークスなど）、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体（フェノール樹脂、フラン樹脂などを適当な温度で焼成して炭化したもの）、炭素繊維、活性炭などが挙げられる。

#### <k>表面積の大きな粉状電極物質

表面積の大きな粉状電極物質は、多くのイオンを表面に引きつけることができる粉状高表面積材料である。粉状高表面積材料としては、比表面積が $500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $1500\text{ m}^2/\text{g} \sim 3000\text{ m}^2/\text{g}$ であり、かつ平均粒子径が $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $5 \sim 30\text{ }\mu\text{m}$ の炭素材料が好適に用いられる。比表面積及び平均粒子径が上記範囲を外れると静電容量が大きく、かつ低抵抗の電気二重層キャパシタを得ることが困難になる場合がある。

このような粉状高表面積材料としては、特に炭素材料を水蒸気賦活処理法、熔融KOH賦活処理法などにより賦活化した活性炭素が好適である。活性炭素としては、例えばやしがら系活性炭、フェノール系活性炭、石油コークス系活性炭、メソフェーズピッチ系活性炭、ポリアセンなどが挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。中でも、大きな静電容量を実現する上でフェノール系活性炭、石油コークス系活性炭、ポリアセンが好ましい。

#### <l>粉状導電物質

粉状導電物質は、電極構造体の導電性を高めるものであり、特に限定するものではないが、金属粉末、炭素粉末などが用いられる。特に、炭素粉末においては、カーボンブラックなどの熱分解炭素、及びその黒鉛化品、人造及び天然の鱗片状黒鉛粉、炭素繊維とその黒鉛化品などが好適である。また、これらの炭素粉

末の混合品も用いられる。

#### <m>イオン導電性ポリマー

イオン導電性ポリマーは、以下に挙げる少なくともリチウム塩を0.1M（モル／l）以上の濃度で溶解することができ、且つ、0.1M以上の濃度のリチウム塩を溶解したポリマーが室温で $10^{-8}$  S（ジーメンズ）／cmの電気伝導性を示すポリマーである。なお、特に好ましくは、イオン導電性ポリマーは、少なくともリチウム塩を0.8M～1.5Mの濃度と溶解し、室温で $10^{-3}$  S／cm～ $10^{-5}$  S／cmの電気伝導性を示すものである。

リチウム塩とは、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ などをアニオンとするリチウム塩のいずれか1種以上を使用する。

イオン導電性ポリマー原料は、外部からエネルギーを付与して重合、架橋などによりイオン導電性ポリマーとなるものである。エネルギーとは、熱、紫外線、光、電子線などである。

#### <n>集電材

集電材は、電気を通しやすい物質であればよく、電気部品に応じて、形状や材料が選ばれ、一例としてアルミや銅などの導電物質を板状、箔又はメッシュ状に形成される。

板状体や箔の集電材の場合、電気部品の構造に応じて片面又は両面が使用され、片面又は両面に粉状電極活物質が付着される。

#### <o>2次電池

2次電池は、2種類の電極構造体1の間にイオン導電性物質を配置したものである。2次電池は、例えば図8（A）のように、正電極の電極構造体101と負電極の電極構造体102の間に、電解液14などの液体を入れ、その間にセパレ

ータ15を配置して形成される。又は、図8（B）のように、正電極の電極構造体101と負電極の電極構造体102の間に、イオン導電性ポリマー16などの固体状の電解物質を配置して形成される。

#### <p>電気二重層キャパシタ

電気二重層キャパシタは、粉状高表面積材料で形成された電極構造体を1対の電極とし、これらの間に電解物質を配置した構成となる。

以下、電極構造体の製造方法を説明する。

#### <a>電極構造体の製造方法

電極構造体の製造方法は、粉状電極物質として粉状電極活物質を例にとると、粉状電極活物質11の表面に極めて薄い厚みのイオン導電性ポリマー又はイオン導電性ポリマー原料を被着させる。次に、溶媒を添加して液状化しペースト状にして、集電材に塗布乾燥し、溶媒を蒸発させる。又は、初めから溶媒を添加してイオン導電性ポリマー又はイオン導電性ポリマー原料の被着と共にペースト状にしてもよい。粉状電極物質として粉状高表面積材料を使用する場合も、粉状電極活物質と同様にして電極構造体が製造される。

この際、イオン導電性ポリマー又はイオン導電性ポリマー原料を微量にして、粉状電極活物質の粒子の表面をイオン導電性ポリマーで被着し、空隙ができず、粉状物質の相互の間隙を小さくするようにする。

イオン導電性ポリマー又はイオン導電性ポリマー原料を粉状電極活物質に被着するには、イオン導電性ポリマー又はイオン導電性ポリマー原料と粉状電極活物質とを相互に押圧摺動して、押圧摺動物を得る。

#### <b>押圧摺動

押圧摺動とは、イオン導電性ポリマー12又はイオン導電性ポリマー12の原料と粉状物質11の混合物10を相互に押しつけながら摺動する（ずらせる）動

作である。混合物に外力を与え、混合物を相互に密着させ、粒子が回転し、これらが繰り返されて、押圧摺動物が得られる。

#### <c>押圧摺動混練装置

押圧摺動混練装置は、例えば図9に示す。イオン導電性ポリマー12又はその原料と粉状物質11の混合物10、又はその混合物と溶媒などを入れた混合物10を容器21に入れ、主ブレード22を回転する。容器21の底211と主ブレード22の底面とは間隙を有し、主ブレード22を回転することにより、混合物10の一部は、容器の底211と主ブレード22の間に入り、押圧摺動され、練り混ぜられる。これを繰り返してイオン導電性ポリマー12又はその原料を粉状物質11に被着させる。

押圧摺動混練装置2は、必要に応じて、ディスパーブレード23を容器21内に備え、ディスパーブレード23を高速回転して、押圧摺動された混合物10を分散する。

#### <d>容器

容器21は、混合物10を押圧摺動して、攪拌するための混合物10を入れるものである。容器21の底面は、一部が低い低部2111を有し、低部2111から周辺部に従って高くなる傾斜を有している。例えば、中央部が低く、周辺に従って上昇する勾配を有している。例えば摺鉢状の底211を形成し、その低部2111の角度は、例えば120度とする。容器の底211は、耐摩耗性を持ち、例えば、SUSを用い、タングステンやカーバイドで溶射して形成することが可能で、耐摩耗性を付与することで製品の汚染を軽減できる。なお、底面にこのような低部2111を複数個形成しても良い。

#### <e>主ブレード

主ブレード22は、容器21の底面に対して共働して、混合物を押圧摺動し、

攪拌するものである。主ブレード22は、例えば図9（B）のように、容器21の低部2111に対応した位置に軸が取り付けられ、低部2111から容器の底に沿って上向きに曲げられる。主ブレード22の刃の本数は、図9（B）のように、中央部から2枚取り付けられたものでも、それより多く、10枚以上のものでもよく、混合物の量や種類に応じて決められる。

主ブレードの主軸221を駆動する主モータ222の回転数は、押圧摺動に際しては、低速であり、例えば120RPM以下とする。

容器21の底面と主ブレード22の底面の間隙は混合物の押圧摺動が行える程度に狭くしてあり、その間隙は、例えば15mm以下とする。この間隙距離は、押圧摺動混練装置2の容量や主ブレードの形状などに依存する。

主ブレード22の進行方向（押圧摺動方向）の面は、容器21の底面に対する押圧角 $\theta$ が鋭角を成すように形成される。例えば図9（C）のように、主ブレード22の断面が逆台形の場合、押圧角は3度～70度とする。また、主ブレード22の断面は、図9（D）のように、円形、丸いコーナ形状などでも良い。主ブレードの材質は、耐摩耗性を有し、例えば、SUSを用い、タングステンやカーバイドで溶射して形成される。

主ブレード22の進行方向（押圧摺動方向）と反対の方向の面は、底面に対してほぼ直交し、又は鈍角に形成する。これにより、主軸221を逆回転すると、混合物10を主軸221の周りに集めることができる。

#### <f>ディスパークブレード

ディスパークブレード23は、主ブレード22で押圧摺動された混合物10を分散するものである。ディスパークブレード23は、混合物10を分散できる位置に配置され、1000～4000回/分のように高速で回転する。高速で回転することにより、粉状物質11の粒子の表面に被着したイオン導電性ポリマー12やその原料を粉状物質全体に均一に分散する。主ブレードの軸221の周りには、特に固練りの時や低粘土分散時、混合物が付着して不均質な混練になり易い。そこで、ディスパークブレード23を主ブレードの軸221に配置し、乾燥状態の混

合時から、回転しておくことにより軸 2 2 1 の周りの付着を防止できる。

#### <g>押圧摺動混練装置の動作説明

図 1 0 及び図 1 1 の押圧摺動混練装置を用いて説明する。なお、押圧摺動混練装置は、支持台 2 4 に支持され、ハンドル 2 4 1 で容器 2 1 を昇降でき、制御盤 2 5 で制御される。

まず、粉状物質 1 1 (添加剤を含む) は、計量後、粉状物質投入口 3 4 から投入される。この際、自動化されたシステムにおいては、粉状物質投入口 3 4 の上方に計量用ホッパ等を設けてストレージと計量を行って投入指令で粉状物質投入口のパルプ 3 4 1 を自動開放する。同時に粉の投入による容器内圧上昇による計量誤差解消のため、呼吸用フィルター 3 2 2 付きの排気口 3 2 だけ開けて空気のみ排気する。

次にイオン導電性ポリマー又はその原料の投入口 3 3 のパルプ 3 3 1 を開いて、粉状物質と同様に手計量又は自動計量して容器 2 1 に投入し、粉状物質とイオン導電性ポリマー又はその原料の投入を終了後、投入パルプ 3 3 1、3 4 1 を閉じる。この時、既に粉状物質とイオン導電性ポリマー又はその原料のウェットを促進する為に容器のジャケット 2 1 3 に 3 0℃温水を循環し容器を粉状物質投入前から昇温しておく、ウェットングの効率が良くなる。但し、浸透補助溶媒を使用する時は常温処理をする。

次に、主モータ 2 2 2 を 1 0 R P M 程度で低速回転させ、容器 2 1 の底面と主ブレード 2 2 の間でイオン導電性ポリマー又はその原料と、粉状物質などの混合物 1 0 は押圧摺動され、粉状物質に対し次第にイオン導電性ポリマー又はその原料が浸透し始める。この時、混合物 1 0 は押圧摺動されたものが主ブレード 2 2 の先端の容器に沿って上昇し、容器中央部の上方から混合物 1 0 が下降して来て、容器内で旋回循環運動が全周にわたって行われる。この繰り返しは規則的に行われて、全体が均一に押圧摺動される。この繰り返しを約 1 時間続けた後に、主軸 2 2 1 の回転速度を 6 0 R P M に自動又は手動で上昇させ、混合物 1 0 のウ

エッチングがほぼ表面積の半分程度に達した頃、ほぼ1時間を見計らって脱気口35の真空ポンプ353を運転し、脱気パルプ351を開とし、フィルタ352を介して脱気する。すなわち脱気をしながら主ブレード22は混合物10を押圧摺動し、粉状物質に対するイオン導電性ポリマー又はその原料のウェットイングと浸透分散が促進される。ここでイオン導電性ポリマー又はその原料に粉状物質に対する分散促進用の低沸点溶媒を添加した場合には、連続的に高真空のプロアで吸引脱気するとイオン導電性ポリマー又はその原料の濃度・粘度が高まり、分散が進みにくくなるので注意を要する。

脱気運転約1時間後の浸透分散がほぼ70%に達した頃、今度はディスパーブレードを2800RPMで回転し、分散の促進を計る。

#### <h>集電材への塗布

押圧摺動されペースト状になった押圧摺動物は、集電材の表面に薄く塗布される。塗布した後、溶媒は飛び出し、乾燥し、電極構造体を得られる。押圧摺動物を集電材に塗布する装置は、ドクターナイフアプリータなどがある。塗布された電極構造体は、図3(B)のように、テープ状の集電材に1個の電極毎の塗布層が分離するように塗布する。転圧後は、塗布層の無い集電材の個所でリード線が接続される。

#### <i>転圧装置による転圧

ワークロール43、43間に電極構造体1をセッティングし、巻出ローラ53と巻取ローラ54の間にある電極構造体1にストールテンション（スタンバイ時のテンションで、走行時に20%～30%程度のテンション）を掛ける。次に、ラインが徐動運転に入ると、ライン全体が極低速の運転走行を行う。その後、次第に押圧装置の作動により上のバックアップロールハウジング442と上のバックアップロール42が下降を始める。上のバックアップロール42と上のワークロール43が線接触し、上のワークロール43が上のバックアップロール42と

一緒に回転しながら下降する。上のワークロール43が電極構造体1の上面と接触し、3本のロールが接触しながら回転し、更にスプリングを押して下降すると、下のバックアップロール42の面に下のワークロール43が接触する。そうすると、4本のロールは同期しながら、低速回転を始める。

油圧シリンダなどの押圧装置44は、更に予め設定された圧力で上のバックアップロールハウジング442を押すと、4本のロール面が均等に押圧される。

ワークロール43、43が電極構造体1を強力に転圧すると、塗布層15と集電体13ともに圧縮されて幅方向に伸びて変形する。一方、塗布層15の無い非塗布部は圧縮されないので変形しない。そのため、塗布層15と非塗布層の境界部が裂断するか、強度が低下する。この引っ張り強度の限界は、巻取ローラ54の引っ張り力の2倍程度と考えられる。

テープ状の電極構造体1を転圧した際、ワークロール43、43の押圧力を高め、電極構造体1が裂断する前の圧縮率が高くなった状態の最良の転圧を得ることができる。

従来の転圧機は、バックアップロールの無い2本のワークロールからなるので、押圧力を高めようとしてもワークロールが湾曲して高くできなかった。それに対して、本発明の転圧機4は、電極構造体1が裂断するまで転圧ができ、裂断する前の圧縮率が高い電極構造体1を得ることができ、高い電極密度と低い電極インピーダンスを得ることができる。

本発明の転圧機4を用いて電極構造体1を転圧することにより、電極構造体の密度が増大する。電極密度の増大は、電極構造体中の粉状電極活物質同士および粉状電極活物質と粉状導電物質の接触面積の増大を意味する。その結果、電極のインピーダンスは低下する。同時に、粉状電極活物質と粉状導電物質の集電体への接触面積も大きくすることができる。従って、電極自体のインピーダンスは減少し、電極として、より好ましい特性となる。もちろん、電極の密度が増大するので、電極構造体の単位面積あたりに含有する粉状電極活物質及び粉状導電物質の量は増大する。その結果、電池に電極構造体1を使用すると、単位面積当たり

のエネルギー密度を上げることができる。それにより、よりコンパクトな電池が製造できる。

以下、リチウムイオン2次電池の実施例を説明する。

<a>正電極構造体の作製例（実施例1）

粉状電極活物質である平均粒径 $5\mu\text{m}$ の $\text{LiCoO}_2$ の9.1重量部と、粉状導電物質である平均粒径 $4\mu\text{m}$ の黒鉛粉末0.6重量部を押圧摺動混練装置に投入し、20分間押圧摺動した。次いで、イオン導電性ポリマー原料（A1）0.546重量部とアセトニトリル3.5重量部を添加した。イオン導電性ポリマー原料（A1）は混合物であり、その組成と混合比を表1に示す。

表1

イオン導電性ポリマー原料（A1）

物質名	混合比（重量部）
三官能性（プロピレングリコール・エチレングリコール）ランダム共重合体 サンニックス FA-103 (PO/EO=2/8, Mw=3,282, 三洋化成工業(株)製)	8.36
二官能性ポリオールの1,4-ブタンジオール	0.34
エチレンシアノヒドリン	1.27
反応触媒NC-IM(三共エアプロダクツ(株)製)	0.03
合計	10

イオン導電性ポリマー原料（A1）を添加した押圧摺動物は、押圧摺動混練装置内で5時間、押圧摺動した。押圧摺動物はペースト状を呈した。押圧摺動物にポリメリックMDI、MR-200（NPU社製）0.254重量部を加えて、押圧摺動混練装置内で5分間攪拌した。押圧摺動物を取り出し、厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔上に移して $100\mu\text{m}$ ギャップのドクターナイフアプリーケーターで流延塗布した。15分間室温で放置し、引き続き $80^\circ\text{C}$ で1時間加熱した。得られた片面塗りの電極を裏返して平面に固定し、同様にして混合物を $100\mu\text{m}$ ギャップのドクターナイフアプリーケーターで流延塗布した。15分間室温で放置

し、引き続き80℃で1時間加熱した。得られた電極は、20 $\mu$ m厚のアルミ集電体の両面に、電極層が塗布されたもので全体の厚さは170 $\mu$ mであった。この電極を本発明の3本ロール転圧機にて室温で転圧した。転圧後の電極厚さは、120 $\mu$ mであった。

#### <b>正電極構造体の作製例（実施例2）

粉状電極活物質である平均粒径5 $\mu$ mのLiCoO<sub>2</sub>の9.0重量部、粉状導電物質であるケッチェンブラック0.6重量部及び平均粒径4 $\mu$ mの黒鉛粉末0.2重量部を押圧摺動混練装置（容積300cc）に投入し、20分間押圧摺動した。次いで、イオン導電性ポリマー原料（A1）を1.172重量部とアセトニトリル3.5重量部を添加した。これらの混合物は押圧摺動混練装置内で5時間押圧摺動した。押圧摺動物はペースト状を呈した。押圧摺動物にポリメリックMDI、MR-200（NPU社製）0.548重量部を加えて5分間押圧摺動した。押圧摺動物を取り出し、厚さ20 $\mu$ mのアルミニウム箔上に移して100 $\mu$ mギャップのドクターナイフアプリーケーターで流延塗布した。15分間室温で放置し、引き続き80℃で1時間加熱した。得られた片面塗りの電極を裏返して平面に固定し、同様にして混合物を100 $\mu$ mギャップのドクターナイフアプリーケーターで流延塗布した。15分間室温で放置し、引き続き80℃で1時間加熱した。得られた電極は、20 $\mu$ m厚のアルミ集電体の両面に、電極層が塗布されたもので全体の厚さは170 $\mu$ mであった。この電極を本発明の3本ロール転圧機にて室温で転圧した。転圧後の電極厚さは、120 $\mu$ mであった。

#### <c>正電極構造体の作製例（実施例3）

粉状電極活物質である平均粒径5 $\mu$ mのLiCoO<sub>2</sub>の9.1重量部とイオン導電性ポリマー原料（A1）を0.341重量部とアセトニトリル3.0重量部を押圧摺動混練装置（容積300cc）に投入し、7時間押圧摺動した。押圧摺動物はペースト状を呈した。次いで、ポリメリックMDI、MR-200（NPU

社製) 0.159重量部を加えて5分間押圧摺動した。押圧摺動物を取り出し、厚さ20 $\mu$ mのアルミニウム箔上に移して100 $\mu$ mギャップのドクターナイフアプリーケーターで流延塗布した。15分間室温で放置し、引き続き80℃で1時間加熱した。得られた片面塗りの電極を裏返して平面に固定し、同様にして混合物を100 $\mu$ mギャップのドクターナイフアプリーケーターで流延塗布した。15分間室温で放置し、引き続き80℃で1時間加熱した。得られた電極は、20 $\mu$ m厚のアルミ集電体の両面に、電極層が塗布されたもので全体の厚さは170 $\mu$ mであった。この電極を本発明の3本ロール転圧機にて室温で転圧した。転圧後の電極厚さは、120 $\mu$ mであった。

#### <d>正電極構造体の作製例(実施例4)

粉状電極活物質である平均粒径5 $\mu$ mのLiCoO<sub>2</sub>の9.1重量部と粉状導電物質である平均粒径4 $\mu$ mの黒鉛粉末0.6重量部を押圧摺動混練装置(容積300cc)に投入し、20分間押圧摺動した。次いで、イオン導電性ポリマー原料(A2)を2.0重量部とアセトニトリル3.0重量部を添加した。イオン導電性ポリマー原料(A2)は混合物であり、その組成と混合比を表2に示す。

表2

#### イオン導電性ポリマー原料(A2)

物質名	混合比(重量部)
シアノエチル化・ジヒドロキシプロピル化ポリビニルアルコール	0.625
メトキシポリエチレングリコールメタクリレート(分子量468)	3.125
トリメチロールプロバントリメタクリレート	6.25
合計	10

イオン導電性ポリマー原料(A2)を添加した押圧摺動物は押圧摺動混練装置(容積300cc)内で5時間押圧摺動した。押圧摺動物はペースト状を呈した。押圧摺動物に2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.

0.1重量部をエチレンカーボネート（EC）／ジエチレンカーボネート（DEC）＝（1／1）volの液体電解質を0.5重量部に溶解した溶液を添加し、さらに5分間押圧摺動した。押圧摺動物を取り出し、厚さ20 $\mu$ mのアルミニウム箔上に移して100 $\mu$ mギャップのドクターナイフアプリーケーターで流延塗布した。15分間室温で放置し、引き続き80℃で3時間加熱した。得られた片面塗りの電極を裏返して平面に固定し、同様にして混合物を100 $\mu$ mギャップのドクターナイフアプリーケーターで流延塗布した。15分間室温で放置し、引き続き80℃で3時間加熱した。得られた電極は、20 $\mu$ m厚のアルミ集電体の両面に、電極層が塗布されたもので全体の厚さは170 $\mu$ mであった。この電極を本発明の3本ロール転圧機にて室温で転圧した。転圧後の電極厚さは、120 $\mu$ mであった。

#### <e>負電極構造体の作製例（実施例5）

粉状電極活物質である平均粒径5 $\mu$ mの黒鉛粉末9.1重量部とイオン導電性ポリマー原料（A1）を0.341重量部とアセトニトリル3.0重量部を押圧摺動混練装置（容積300cc）に投入し、7時押圧摺動した。押圧摺動物はペースト状を呈した。次いで、ポリメリックMDI、MR-200（NPU社製）0.159重量部を加えて5分間押圧摺動した。押圧摺動物を取り出し、厚さ20 $\mu$ mの銅箔上に移して100 $\mu$ mギャップのドクターナイフアプリーケーターで流延塗布した。15分間室温で放置し、引き続き80℃で1時間加熱した。得られた片面塗りの電極を裏返して平面に固定し、同様にして混合物を100 $\mu$ mギャップのドクターナイフアプリーケーターで流延塗布した。15分間室温で放置し、引き続き80℃で1時間加熱した。得られた電極は、20 $\mu$ m厚の銅集電体の両面に、電極層が塗布されたもので全体の厚さは170 $\mu$ mであった。この電極を本発明の3本ロール転圧機にて室温で転圧した。転圧後の電極厚さは、120 $\mu$ mであった。

<f>負電極構造体の作製例（実施例6）

粉状電極活物質である平均粒径 $5\mu\text{m}$ の黒鉛粉末9.1重量部とイオン導電性ポリマー原料（A2）を0.2重量部とアセトニトリル3.0重量部を押圧摺動混練装置（容積300cc）に投入し、5時間押圧摺動した。押圧摺動物はペースト状を呈した。押圧摺動物に2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）0.01重量部をエチレンカーボネート（EC）／ジエチレンカーボネート（DEC）が容量比で1：1の液体電解質を0.5重量部に溶解した溶液を添加し、さらに5時間押圧摺動した。押圧摺動物を取り出し、厚さ $20\mu\text{m}$ の銅箔上に移して $100\mu\text{m}$ ギャップのドクターナイフアプリーケーターで流延塗布した。15分間室温で放置し、引き続き $80^{\circ}\text{C}$ で3時間加熱した。得られた片面塗りの電極を裏返して平面に固定し、同様にして混合物を $100\mu\text{m}$ ギャップのドクターナイフアプリーケーターで流延塗布した。15分間室温で放置し、引き続き $80^{\circ}\text{C}$ で3時間加熱した。得られた電極は、 $20\mu\text{m}$ 厚の銅集電体の両面に、電極層が塗布されたもので全体の厚さは $170\mu\text{m}$ であった。この電極を本発明の3本ロール転圧機にて室温で転圧した。転圧後の電極厚さは、 $120\mu\text{m}$ であった。

<g>正電極構造体の作製例（実施例7）

粉状電極活物質である平均粒径 $5\mu\text{m}$ の $\text{LiCoO}_2$ の9.0重量部、粉状導電物質であるケッチェンブラック0.8重量部、平均粒径 $4\mu\text{m}$ の黒鉛粉末0.2重量部に、高分子バインダーとして、イオン導電性を有しないポリビニリデンフルオライド（PVDF）を0.5重量部が溶解したn-メチルピロリドン11.5重量部を通常のブレードミキサーで混合した。8時間混合した後、混合物を取り出し、厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔上に移して $100\mu\text{m}$ ギャップのドクターナイフアプリーケーターで流延塗布した。15分間室温で放置し、引き続き $80^{\circ}\text{C}$ で1時間加熱した。得られた片面塗りの電極を裏返して平面に固定し、同様にして混合物を $100\mu\text{m}$ ギャップのドクターナイフアプリーケーターで流延塗布

した。15分間室温で放置し、引き続き80℃で1時間加熱した。得られた電極は、20 $\mu$ m厚のアルミ集電体の両面に、電極層が塗布されたもので全体の厚さは170 $\mu$ mであった。この電極を本発明の3本ロール転圧機にて室温で転圧した。転圧後の電極厚さは、120 $\mu$ mであった。

#### <h>負電極構造体の作製例（実施例8）

粉状電極活物質である平均粒径4 $\mu$ mの黒鉛粉末9.5重量部に、高分子バインダーとして、イオン導電性を有しないポリビニリデンフルオライド（PVDF）を0.5重量部が溶解したn-メチルピロリドン25.5重量部を通常のブレードミキサーで混合した。8時間混合した後、混合物を取り出し、厚さ20 $\mu$ mのアルミニウム箔上に移して100 $\mu$ mギャップのドクターナイフアPLICエーターで流延塗布した。15分間室温で放置し、引き続き80℃で1時間加熱した。得られた片面塗りの電極を裏返して平面に固定し、同様にして混合物を100 $\mu$ mギャップのドクターナイフアPLICエーターで流延塗布した。15分間室温で放置し、引き続き80℃で1時間加熱した。得られた電極は、20 $\mu$ m厚のアルミ集電体の両面に、電極層が塗布されたもので全体の厚さは170 $\mu$ mであった。この電極を本発明の3本ロール転圧機にて室温で転圧した。転圧後の電極厚さは、120 $\mu$ mであった。

#### <i>正電極構造体の比較例（比較例1）

粉状電極活物質である平均粒径5 $\mu$ mのLiCoO<sub>2</sub>の9.0重量部、粉状導電物質であるケッチェンブラック0.8重量部、平均粒径4 $\mu$ mの黒鉛粉末0.2重量部に、高分子バインダーとして、イオン導電性を有しないポリビニリデンフルオライド（PVDF）を0.5重量部が溶解したn-メチルピロリドン11.5重量部を通常のブレードミキサーで混合した。8時間混合した後、混合物を取り出し、厚さ20 $\mu$ mのアルミニウム箔上に移して100 $\mu$ mギャップのドクターナイフアPLICエーターで流延塗布した。15分間室温で放置し、引き続き8

0℃で1時間加熱した。得られた片面塗りの電極を裏返して平面に固定し、同様にして混合物を100  $\mu\text{m}$ ギャップのドクターナイフアプリーケーターで流延塗布した。15分間室温で放置し、引き続き80℃で1時間加熱した。得られた電極は、20  $\mu\text{m}$ 厚のアルミ集電体の両面に、電極層が塗布されたもので全体の厚さは170  $\mu\text{m}$ であった。この電極を従来の2本ロール転圧機にて室温で転圧した。転圧後の電極厚さは、140  $\mu\text{m}$ であった。

#### <j>負電極構造体の比較例（比較例2）

粉状電極活物質である平均粒径4  $\mu\text{m}$ の黒鉛粉末9.5重量部に、高分子バインダーとして、イオン導電性を有しないポリビニリデンフルオライド（PVDF）を0.5重量部が溶解したn-メチルピロリドン25.5重量部を通常のブレードミキサーで混合した。8時間混合した後、混合物を取り出し、厚さ20  $\mu\text{m}$ のアルミニウム箔上に移して100  $\mu\text{m}$ ギャップのドクターナイフアプリーケーターで流延塗布した。15分間室温で放置し、引き続き80℃で1時間加熱した。得られた片面塗りの電極を裏返して平面に固定し、同様にして混合物を100  $\mu\text{m}$ ギャップのドクターナイフアプリーケーターで流延塗布した。15分間室温で放置し、引き続き80℃で1時間加熱した。得られた電極は、20  $\mu\text{m}$ 厚のアルミ集電体の両面に、電極層が塗布されたもので全体の厚さは170  $\mu\text{m}$ であった。この電極を従来の2本ロールの転圧機で転圧した。転圧後の電極厚さは、140  $\mu\text{m}$ であった。

#### <k>充放電試験

実施例および比較例で作製した正電極構造体を用いて、リチウムイオン2次電池の試験電池を作製した。正電極、負電極共に電極面積4  $\text{cm}^2$ に切り出した。正電極と負電極間に全固体高分子電解質（全ポリマー）、高分子ゲル電解質（ポリマーゲル）、液体電解質（液体）とセパレーターを挟み込んで、試験電池とした。それぞれの電解質に含まれるリチウム塩（支持電解塩）の濃度は1Mとなる

ようにした。この電池を電極面積  $1 \text{ cm}^2$  当たり、 $0.3 \text{ mA}$  で  $4.1 \text{ V}$  まで充電し、 $15$  分の休止の後、 $0.3 \text{ mA/cm}^2$  で  $2.7 \text{ V}$  まで放電した。この充放電サイクルが  $2$  回達成できた組み合わせを充放電可能とみなし、表  $3$  に示した。表  $4$  に表  $3$  に記載した電解質の内容を示す。

表 3

## 充放電試験結果

No	正極	負極	電解質	充放電試験
1	実施例1	実施例5	AP1	可能
2	実施例1	実施例5	AP2	可能
3	実施例1	実施例5	AP3	可能
4	実施例1	実施例5	AP4	可能
5	実施例1	実施例5	PG1	可能
6	実施例1	実施例5	PG2	可能
7	実施例1	実施例5	L1	可能
8	実施例2	実施例5	AP3	可能
9	実施例2	実施例6	PG2	可能
10	実施例4	実施例5	AP3	可能
11	実施例4	実施例6	PG2	可能
12	実施例7	実施例8	L1	可能
13	比較例1	比較例2	AP1	充放電できず
14	比較例1	比較例2	AP2	充放電できず
15	比較例1	比較例2	AP3	充放電できず
16	比較例1	比較例2	AP4	充放電できず
17	比較例1	比較例2	L1	可能

表 4

## 試験に使用した電解質

記号	種別	組成物	厚さ
AP1	全ポリマー	シアノエチル化ジヒドロキシプロピルセルロース (例えば特開平8-225626記載)	100 $\mu$ m
AP2	全ポリマー	シアノエチル化ジヒドロキシプロピルセルロースとメタクリルポリマー三次元架橋体 (例えば特開平8-225626記載)	100 $\mu$ m
AP3	全ポリマー	高粘着性ポリウレタン系電解質 (例えば特願平11-78085記載)	100 $\mu$ m
AP4	全ポリマー	シアノエチル化・ジヒドロキシプロピル化ポリビニルアルコール (例えば特願平11-78086記載)	100 $\mu$ m
PG1	ポリマーゲル	エチレンカーボネート(EC)/ジエチレンカーボネート(DCE)=(1/1) vol の液体電解質を50%含有するシアノエチル化・ジヒドロキシプロピル化ポリビニルアルコールとメタクリルポリマー三次元架橋体 (例えば特願平11-78087記載)	100 $\mu$ m
PG2	ポリマーゲル	エチレンカーボネート(EC)/ジエチレンカーボネート(DCE)=(1/1) vol の液体電解質を50%含有する高粘着性ポリウレタン系電解質 (例えば特願平11-78085記載)	100 $\mu$ m
L1	液体	エチレンカーボネート(EC)/ジエチレンカーボネート(DCE)=(1/1) vol 溶液をポリエチレン製セパレーターに含浸	23 $\mu$ m

実施例と比較例の充放電試験において、本発明の正電極と負電極を使用した試験電池は電解質が液状のみならず、固体又はゲル状であっても充放電試験が可能であったが、比較例の電極を使用したものでは、電解質が液状のときのみ充放電ができ、固体の電解質では、充放電ができなかった。

産業上の利用可能性

本発明は、次のような効果を得ることができる。

<a>本発明の転圧装置は、電極構造体を転圧して塗布層の密度を十分に高めることができる。

<b>本発明は、効率の良い電極構造体を得ることができる。

## 請 求 の 範 囲

1. 粉状電極活物質を集電材に付着した電極構造体を転圧する転圧装置において、

電極構造体を挟んで転圧する一対のワークロールと、  
各ワークロールに圧力を作用する少なくとも一対のバックアップロールと、  
少なくとも一方のバックアップロールをワークロール側に圧力を作用する押圧装置と、

ワークロールを回転駆動する駆動装置とを備えることを特徴とする、電極構造体を転圧する転圧装置。

2. 請求の範囲第1項に記載の電極構造体を転圧する転圧装置において、

バックアップロールは、ワークロールより太い径を有することを特徴とする、  
電極構造体を転圧する転圧装置。

3. 請求の範囲第1項に記載の電極構造体を転圧する転圧装置において、

バックアップロールは、表面に弾性材料を被着してあることを特徴とする、  
電極構造体を転圧する転圧装置。

4. 請求の範囲第1項に記載の電極構造体を転圧する転圧装置において、

ワークロールの軸受を内部に有するワークロールハウジングと、  
各ロールの軸受を内部に有するハウジングとを備え、  
各ハウジング間にスペーサを配置することを特徴とする電極構造体を転圧する  
転圧装置。

5. 粉状電極活物質を集電材に付着した電極構造体を転圧する転圧装置において、

電極構造体を挟んで転圧する大径と小径のワークロールと、  
小径のワークロールの表面に圧力を作用するバックアップロールと、  
バックアップロールを小径のワークロール側に圧力を作用する押圧装置と、  
ワークロールを回転駆動する駆動装置とを備えることを特徴とする、転圧装置。

6. 請求の範囲第5項に記載の電極構造体を転圧する転圧装置において、  
バックアップロールは、ワークロールより太い径を有することを特徴とする、  
電極構造体を転圧する転圧装置。

7. 請求の範囲第5項に記載の電極構造体を転圧する転圧装置において、  
バックアップロールは、表面に弾性材料を被着してあることを特徴とする、電  
極構造体を転圧する転圧装置。

8. 請求の範囲第5項に記載の電極構造体を転圧する転圧装置において、  
ワークロールの軸受を内部に有するワークロールハウジングと、  
各ロールの軸受を内部に有するハウジングとを備え、  
各ハウジング間にスペーサを配置することを特徴とする電極構造体を転圧する  
転圧装置。

9. イオンが電極間を移動する2次電池の電極構造体において、イオン導電性  
ポリマーで被着してある粉状電極活物質を集電材に付着し、転圧装置で粉状電極  
活物質を集電材に転圧して得ることを特徴とする電極構造体。

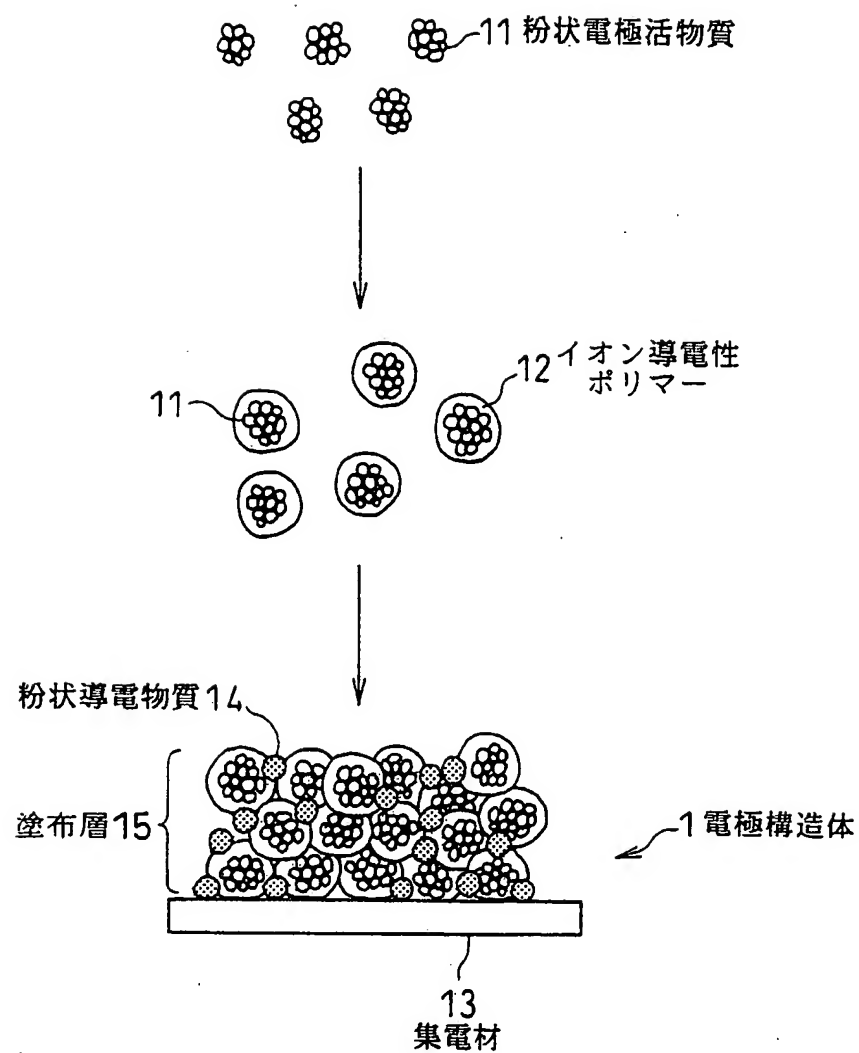
10. 請求の範囲第9項に記載の電極構造体において、粉状電極活物質に粉状  
導電物質が混合してあることを特徴とする電極構造体。

11. イオンが電極間を移動する電気二重層キャパシタの電極構造体において、イオン導電性ポリマーで被着してある粉状高表面積材料を集電材に付着し、転圧装置で粉状高表面積材料を集電材に転圧して得ることを特徴とする電極構造体。

12. 請求の範囲第11項に記載の電極構造体において、粉状高表面積材料に粉状導電物質が混合してあることを特徴とする電極構造体。

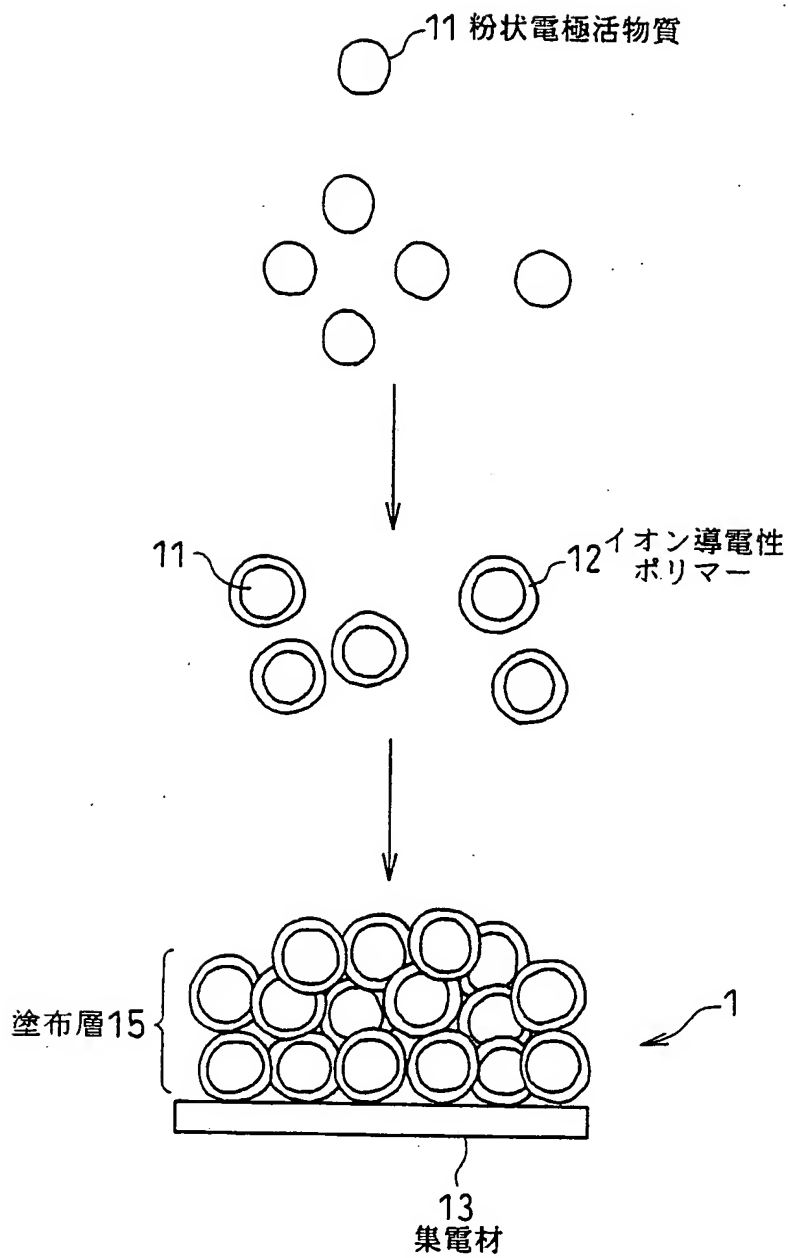
1/15

図1



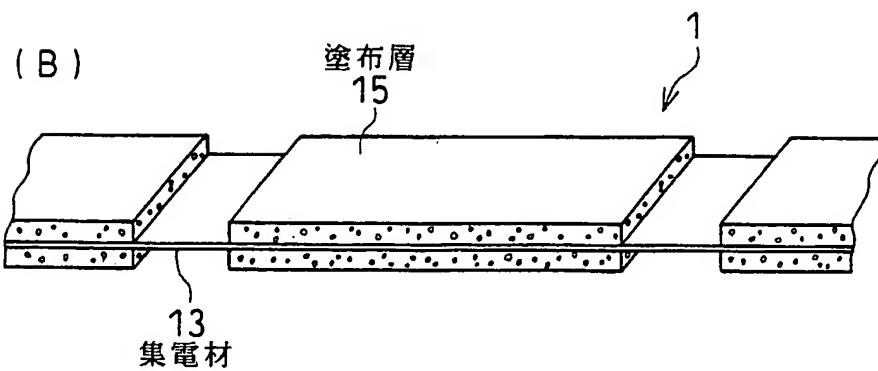
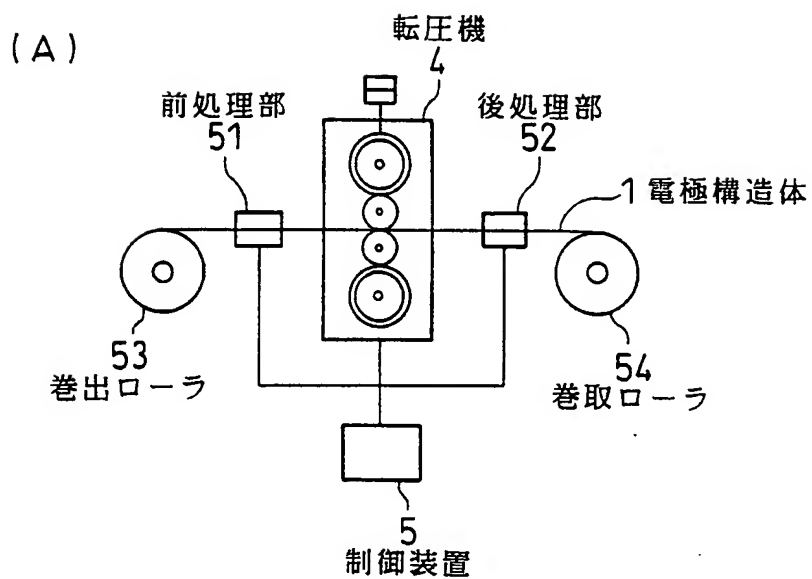
2/15

図2



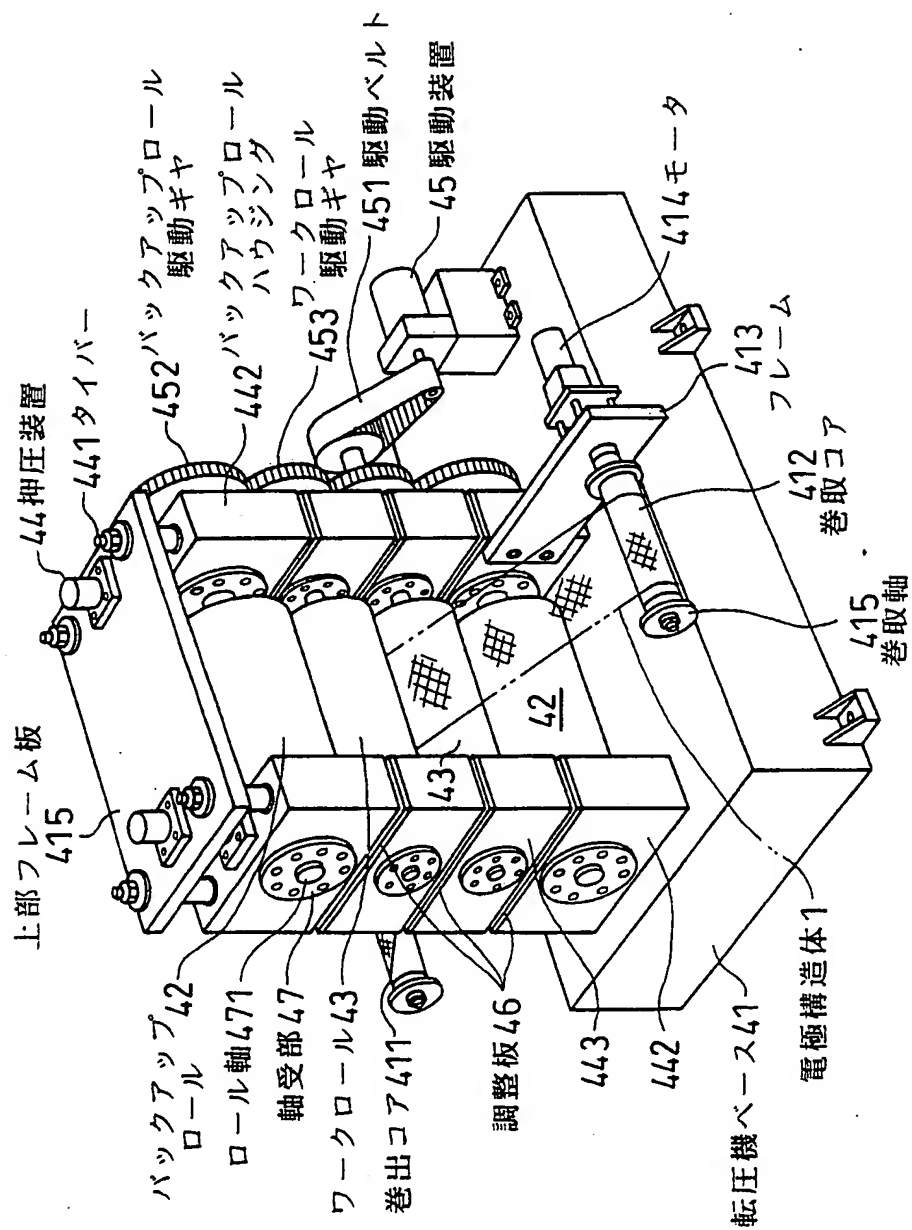
3/15

図3



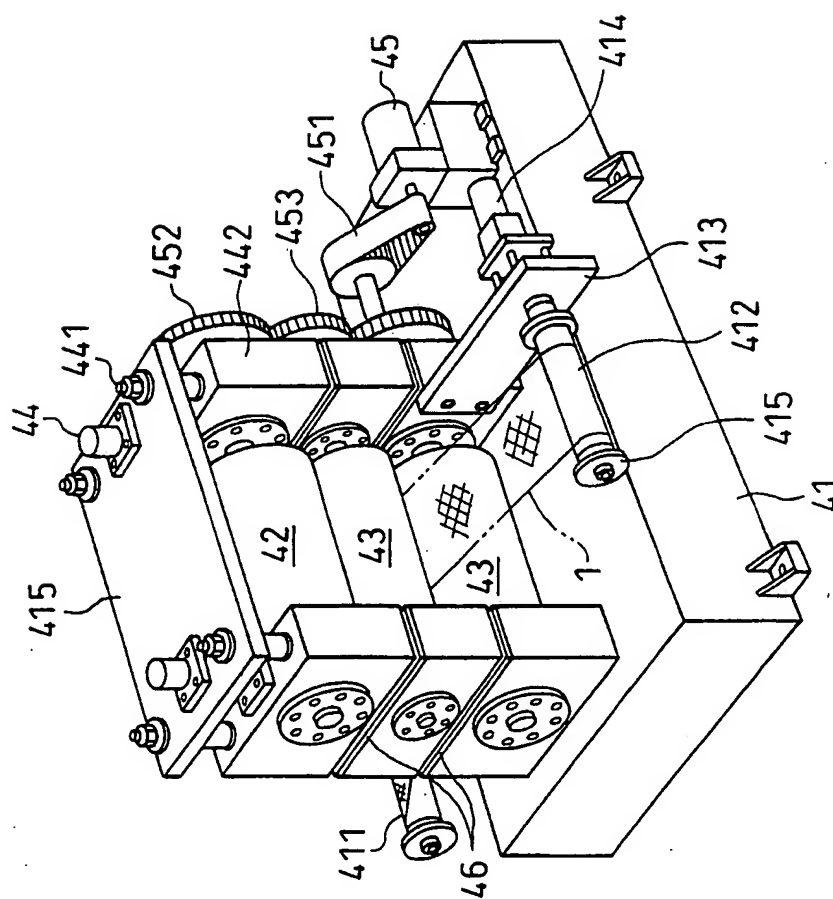
4/15

図4



5/15

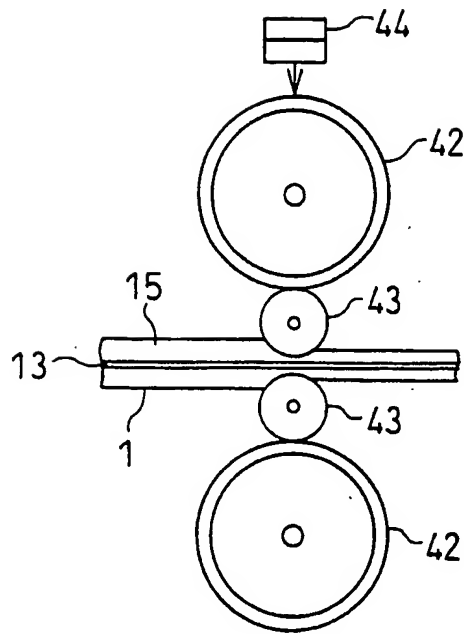
図5



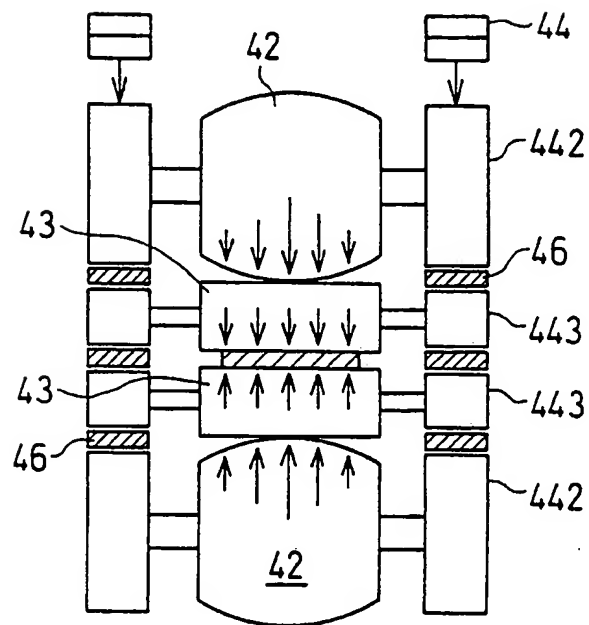
6/15

図6

(A)



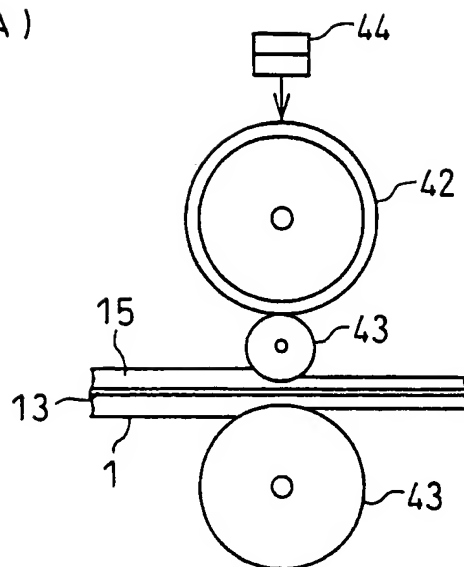
(B)



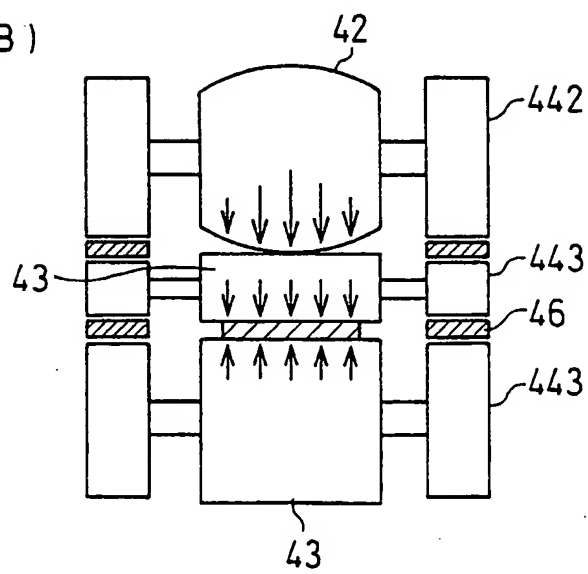
7/15

図7

(A)

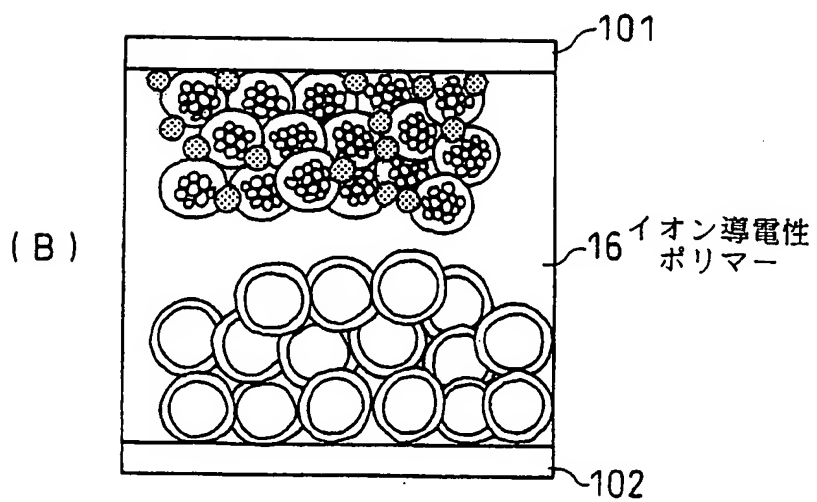
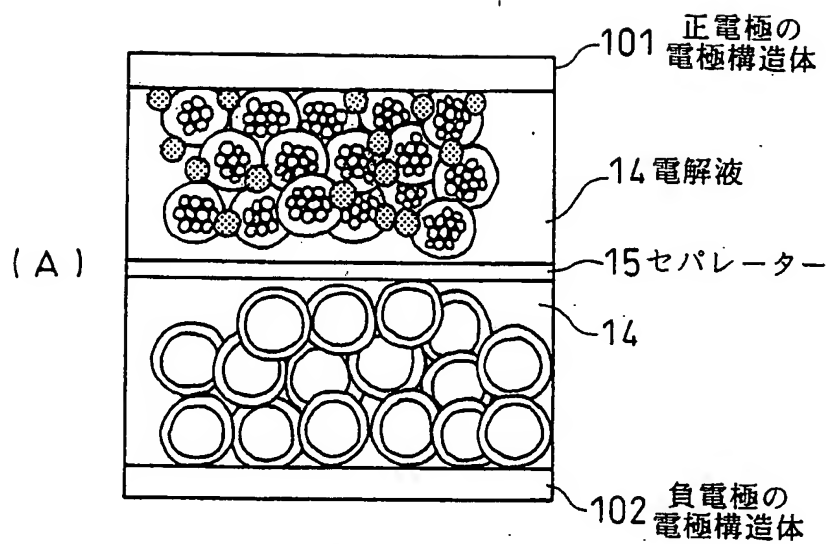


(B)



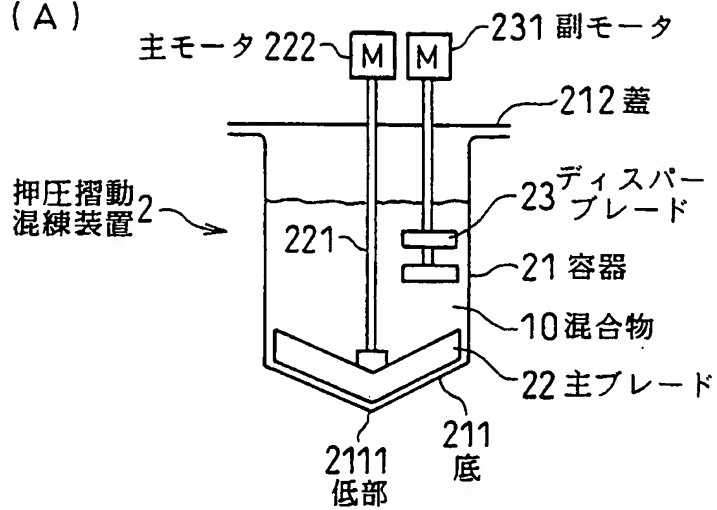
8/15

図8

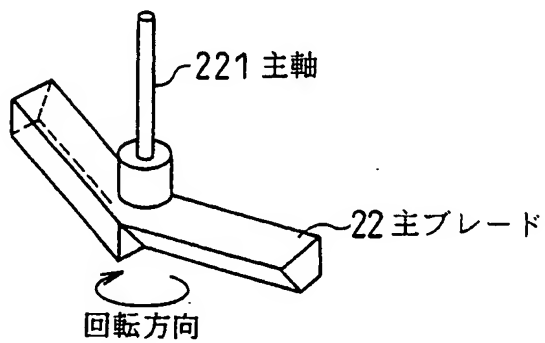


9/15

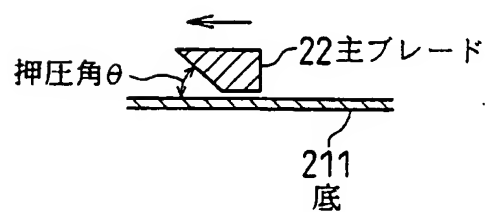
図9 (A)



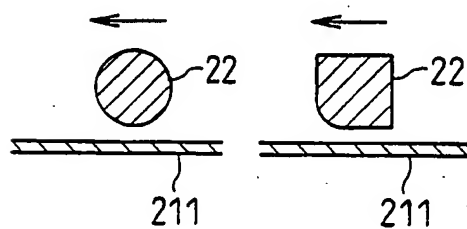
(B)



(C)

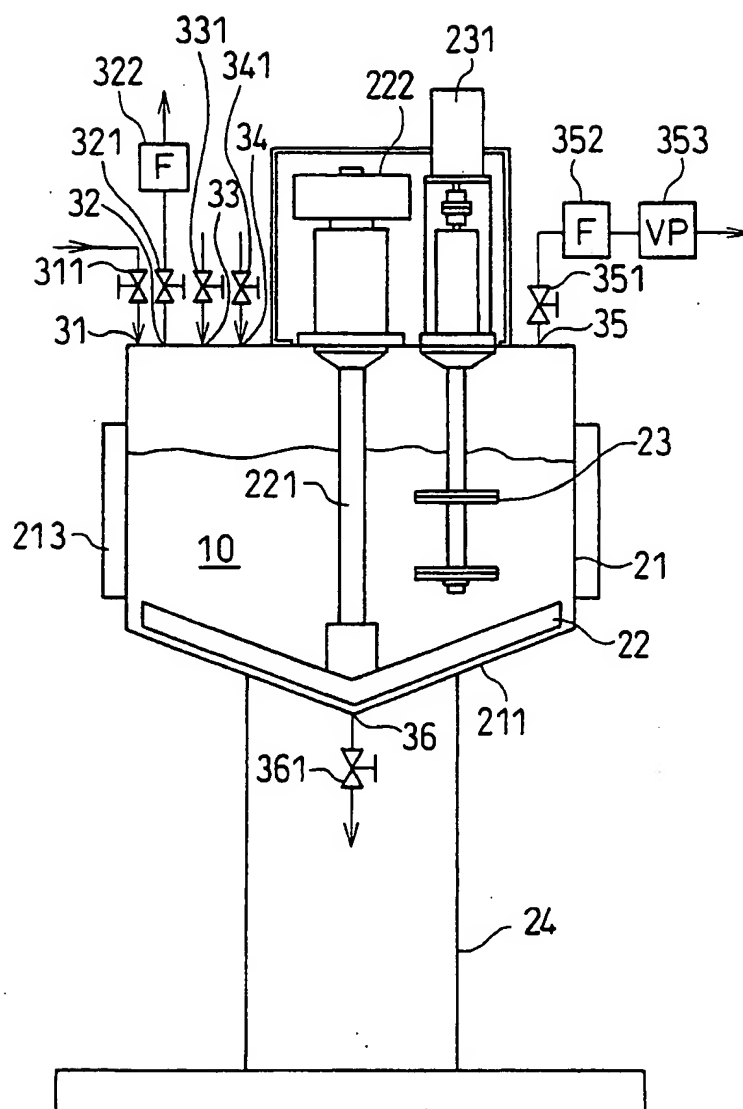


(D)



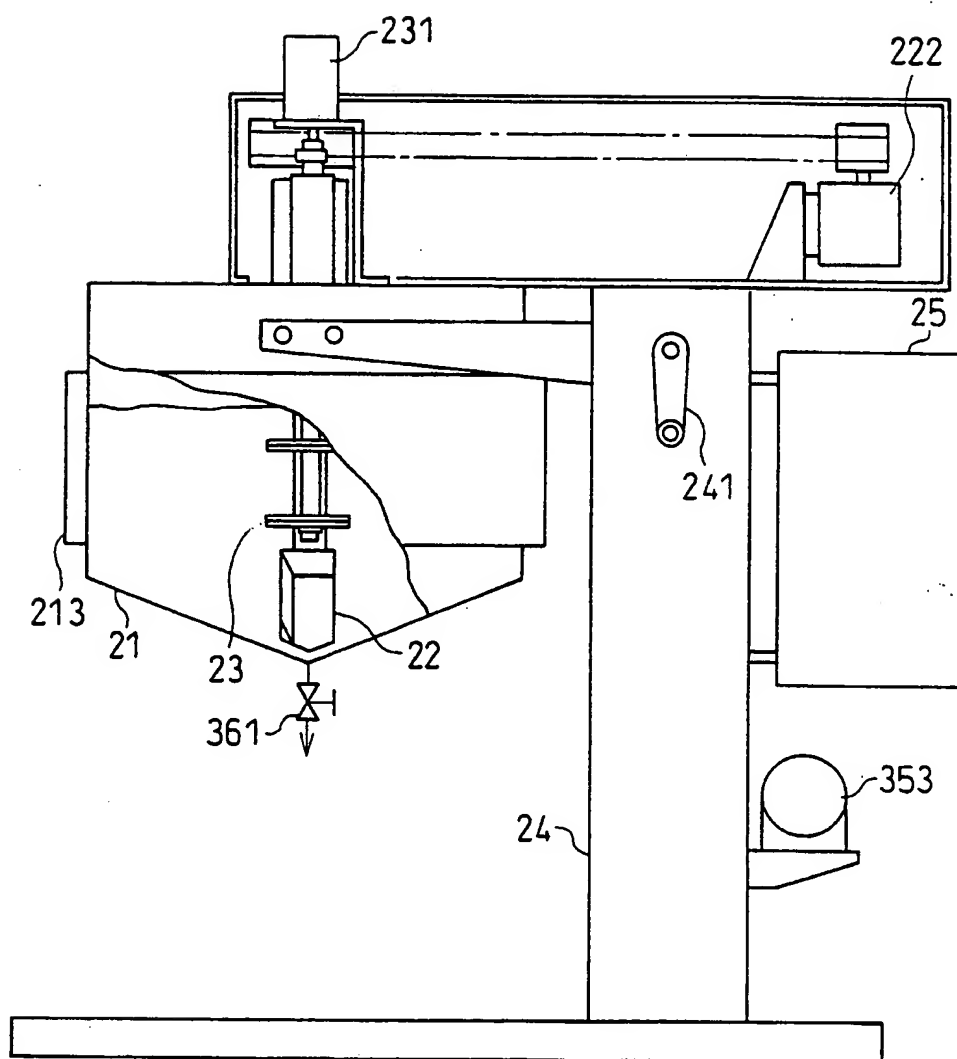
10/15

図10



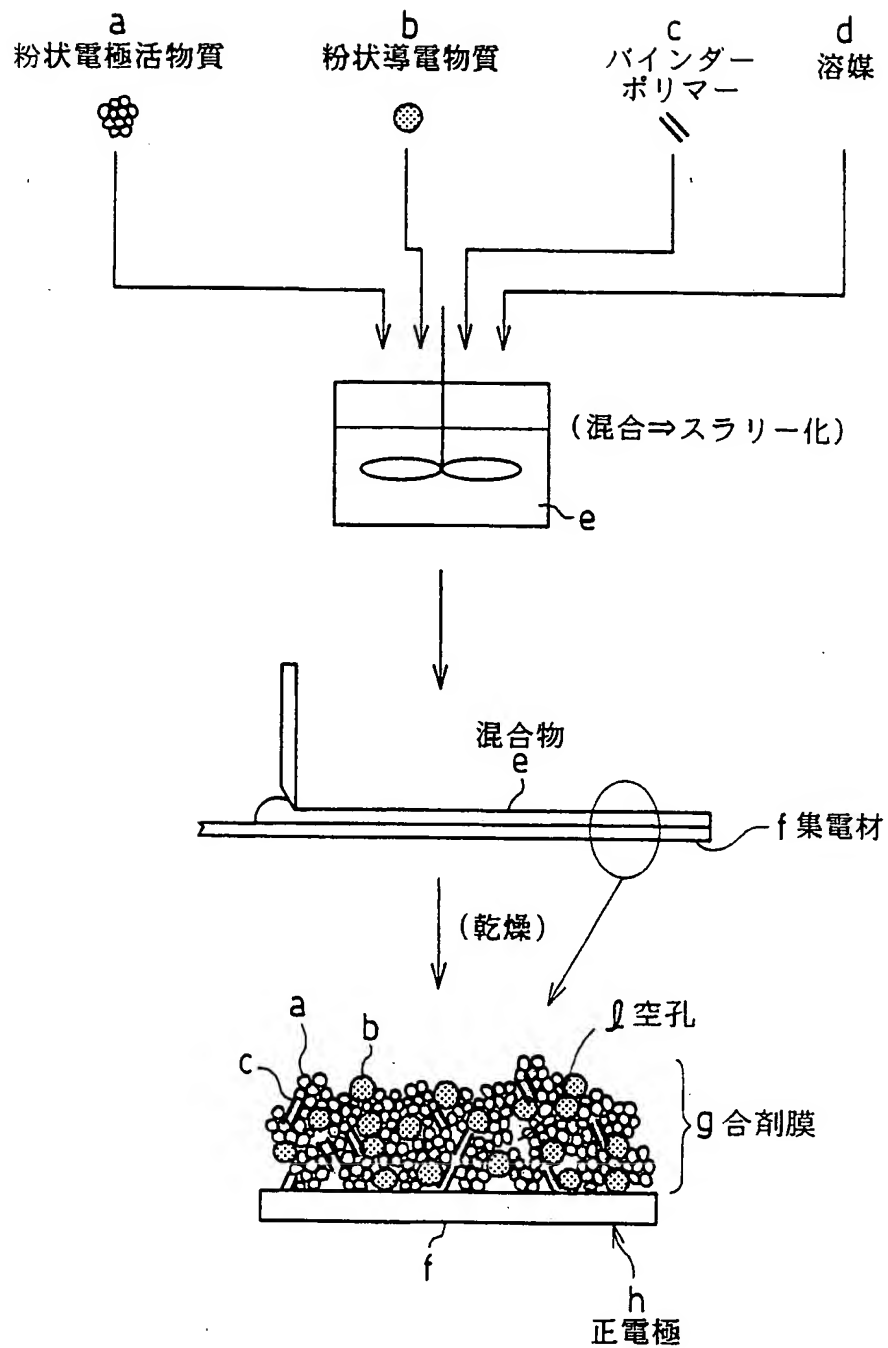
11/15

図 11



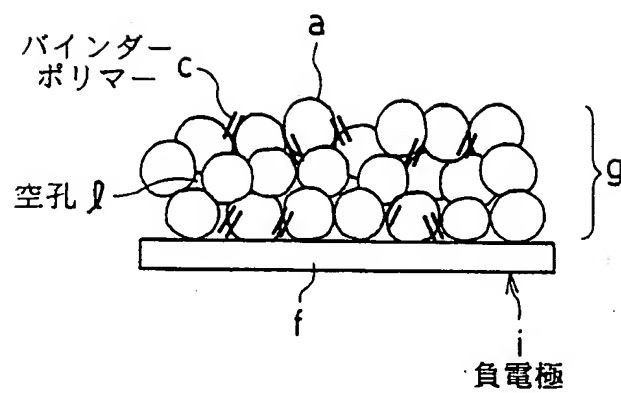
12/15

図12



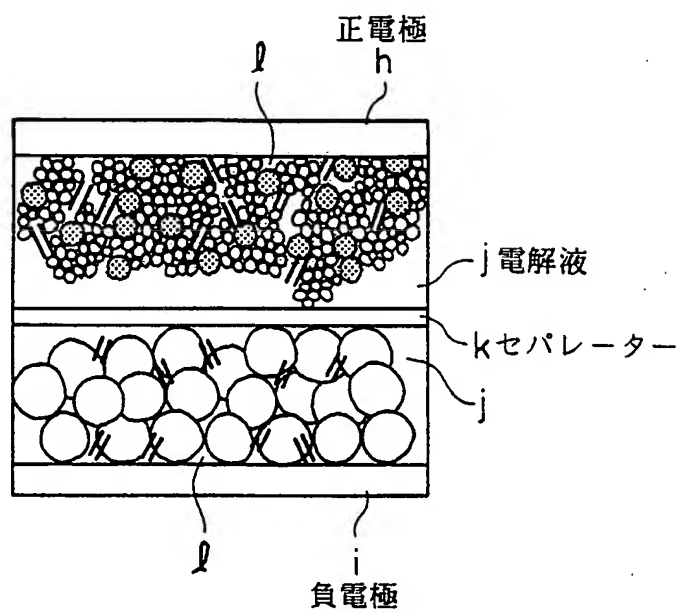
13/15

図13



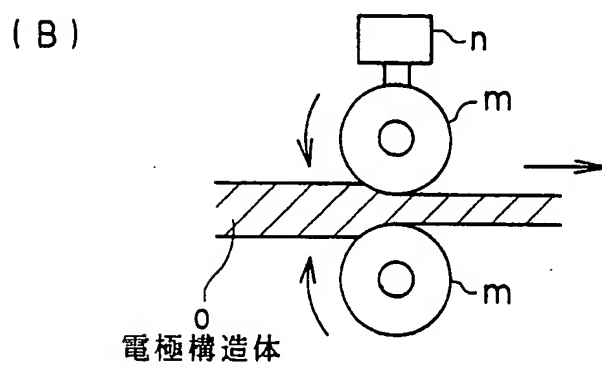
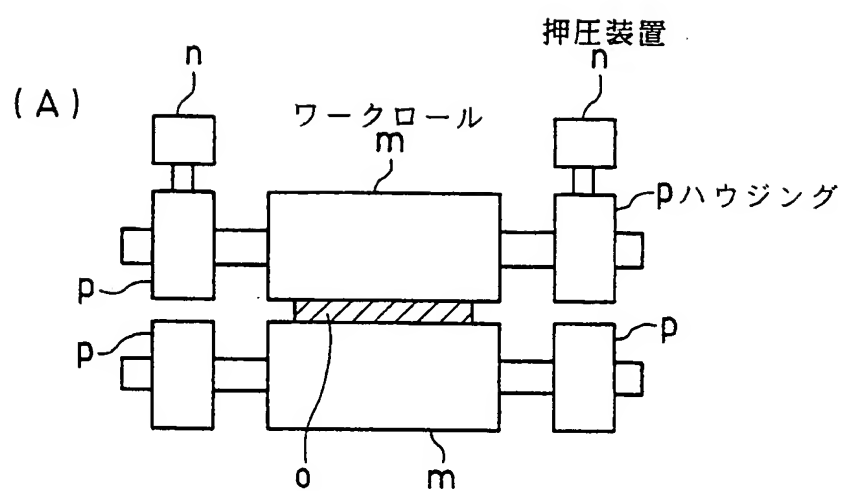
14/15

図14



15/15

図15



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06466

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Int.Cl <sup>7</sup> H01M4/04, H01M4/02, H01G9/058, H01G13/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl <sup>7</sup> H01M4/00-4/62, H01M10/40, H01G9/058, H01G13/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP, 10-214617, A (Fuji Film Celltec K.K.), 11 August, 1998 (11.08.98), Claim 1 (Family: none)	9,10 1-8
Y A	JP, 5-129020, A (Sony Corporation), 25 May, 1993 (25.05.93), Claim 1 (Family: none)	9,10 1-8
Y A	JP, 10-270296, A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 09 October, 1998 (09.10.98), Claim 1 (Family: none)	11,12 1-8
Y A	US, 5277729, A (Murata Manufacturing Co., Ltd.), 11 January, 1994 (11.01.94), Claim 1 & JP, 2-235320, A	11,12 1-8
Y	JP, 10-125306, A (Sony Corporation), 15 May, 1998 (15.05.98), Claim 1 (Family: none)	9,10
Y	JP, 9-330717, A (Hitachi Maxell, Ltd.),	9,10
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 19 December, 2000 (19.12.00)		Date of mailing of the international search report 26 December, 2000 (26.12.00)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06466

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	22 December, 1997 (22.12.97), Claim 1 (Family: none)  JP, 6-302472, A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 28 October, 1994 (28.10.94), Claim 1; Column 6, line 43 to Column 7, line 3 (Family: none)	11,12

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 00/06466

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>1</sup> H01M4/04, H01M4/02, H01G9/058, H01G13/00

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>1</sup> H01M4/00-4/62, H01M10/40, H01G9/058, H01G13/00

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2000年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2000年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2000年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP, 10-214617, A(富士フィルムセルテック株式会社), 11. 8月. 1998 (11. 08. 98), 請求項 1 (ファミリーなし)	9, 10 1-8
Y A	JP, 5-129020, A(ソニー株式会社), 25. 5月. 1993 (25. 05. 93), 請求項 1 (ファミリーなし)	9, 10 1-8
Y A	JP, 10-270296, A(松下電器産業株式会社), 9. 10月. 1998 (09. 10. 98), 請求項 1 (ファミリーなし)	11, 12 1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19. 12. 00

国際調査報告の発送日

26.12.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高木 正博

4 X

9541

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	US, 5277729, A (Murata Manufacturing Co., Ltd.). 11. 1月. 1994 (11. 01. 94), Claim1 &JP, 2-235320, A	11, 12 1-8
Y	JP, 10-125306, A (ソニー株式会社), 15. 5月. 1998 (15. 05. 98), 請求項 1 (ファミリーなし)	9, 10
Y	JP, 9-330717, A (日立マクセル株式会社), 22. 12月. 1997 (22. 12. 97), 請求項 1 (ファミリーなし)	9, 10
Y	JP, 6-302472, A (松下電器産業株式会社), 28. 10月, 1994 (28. 10. 94), 請求項 1, 第 6 欄第 4 3 行目～第 7 欄第 3 行目 (ファミリーなし)	11, 12